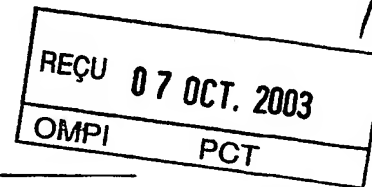


RCC'd PCT/EP 11 FEB 2005



#2

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire


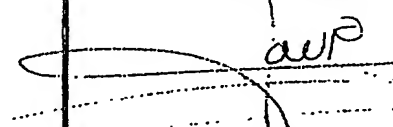
DB 540 W / 260899

REMISE EN DÉPÔT DATE 29 AVRIL 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 29 AVR. 2003 Vos références pour ce dossier (facultatif) BCS 03-4006		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BAYER CROPSCIENCE S.A. Service des brevets et Licences 14-20 rue Pierre Baizet BP9163 69263 LYON Cedex 09	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie (01 53 04 52 65)			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nouveaux composés fongicides			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation EP Date 12 / 08 / 2002 N° 02356159.0 Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		BAYER CROPSCIENCE S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	55 avenue René Cassin	
	Code postal et ville	69009	LYON
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		33.4.72.85.26.42	
N° de télécopie (facultatif)		33.4.72.85.28.43	
Adresse électronique (facultatif)		stephane.agasse@bayercropscience.com	



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 29 AVRIL 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0305233 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		BCS 03-4006	
6 MANDATAIRE			
Nom		AGASSE	
Prénom		STÉPHANE	
Cabinet ou Société		BAYER CROPS SCIENCE S.A.	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		employé	
Adresse	Rue	14-20 rue Pierre Baizet BP 9163	
	Code postal et ville	69263 LYON cedex 09	
N° de téléphone (facultatif)		33.4.72.85.26.42	
N° de télécopie (facultatif)		33.4.72.85.28.43	
Adresse électronique (facultatif)		stephane.agasse@bayercropscience.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation).	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 29 avril 2003 Stéphane AGASSE (employé)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Nouveaux composés fongicides

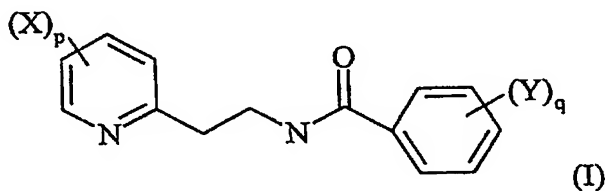
La présente invention concerne de nouveaux composés fongicides, leur
 5 procédé de préparation, les compositions fongicides comprenant ces composés ainsi
 que leur utilisation dans le domaine de l'agriculture en tant que fongicides.

La demande de brevet WO 01/11965 décrit une famille large de composés
 fongicides de formule générale englobant les composés de la présente invention.
 Cependant, lesdits composés ne sont pas décrits dans cette demande de brevet et leur
 10 activité en tant que fongicide n'a pas été testée.

Il est néanmoins toujours utile dans le domaine de l'agriculture d'utiliser des
 composés plus actifs que ceux déjà connus par l'homme de l'art dans le but de
 diminuer les quantités de matière active à utiliser par l'agriculteur tout en maintenant
 une efficacité au moins équivalente aux composés déjà connus.

15 Il a maintenant été découvert qu'un certain nombre de composés, sélectionnés
 dans une famille large de composés, possédaient les avantages mentionnés ci-avant.

La présente invention a donc pour objet une famille de composés fongicides
 de formule générale (I) :



20 dans laquelle :

- p est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4;
- q est un entier égal à 1, 2, 3, 4 ou 5;
- chaque substituant X est choisi indépendamment des autres dans le groupe consistant en halogène, alkyle et halogénoalkyle, l'un au moins des substituants étant un halogénoalkyle;
- 25 - chaque substituant Y est choisi indépendamment des autres dans le groupe consistant en halogène, alkyle, alkenyl, alkynyl, halogénoalkyle, alkoxy, amino, phenoxy, alkylthio, dialkylamino, acyle, cyano, ester, hydroxy, aminoalkyle, benzyle, halogénoalkoxy, halogénosulfonyle, halogénothioalkyle, alkoxyalkenyl,
- 30 alkylsulfonamide, nitro, alkylsulfonyl, phénylsulfonyl, et benzylsulfonyl;

ainsi que les N-oxydes de la 2-pyridine;
à l'exception du N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] éthyl}-2,6-dichlorobenzamide.

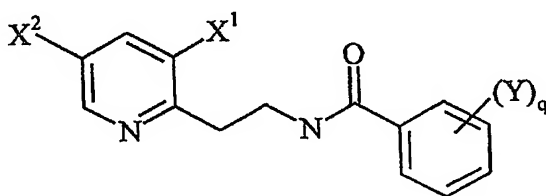
5 Dans le cadre de la présente invention, les substituants X de la 2-pyridine et les substituants Y du cycle benzénique seront indexés afin de faciliter la compréhension. Ainsi par exemple, si p est égal à 2 et q est égal à 1, les substituants dits "X" seront désignés par X¹ et X² et le substituant dit "Y" sera désigné par Y¹.

10 Au sens de la présente invention, chacun des radicaux alkyles ou acyles présents dans la molécule contient de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 7 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 5 atomes de carbone, et peut être linéaire ou ramifié.

15 Au sens de la présente invention, chacun des radicaux alkenyl ou alkynyl présents dans la molécule contient de 2 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 7 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 5 atomes de carbone, et peuvent être linéaires ou ramifiés.

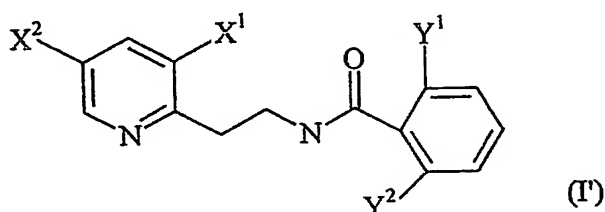
Les composés de formule générale (I) selon la présente invention possèdent préférentiellement les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

20 - p est choisi égal à 2, les substituants X¹ et X² étant positionnés comme suit :



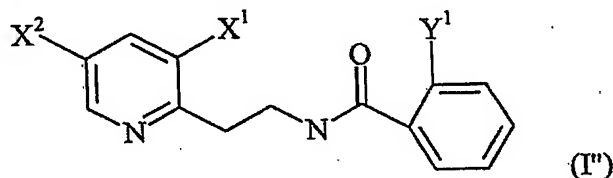
- q est choisi égal à 1 ou 2, le(s) substituant(s) Y étant positionné(s) en position ortho du cycle benzénique.

25 Une sous famille préférée de composés selon l'invention est constituée par les composés répondant à la formule générale (I') :



les substituants X et Y étant tels que définis précédemment. De manière encore préférée, X^1 est choisi comme étant un halogène et X^2 est choisi comme étant un halogénoalkyle.

- 5 Une autre sous-famille préférée de composés selon l'invention est constituée par les composés répondant à la formule générale (I'') :



les substituants X et Y étant tels que définis précédemment. De manière encore préférée, les composés de formule générale (I'') selon la présente invention possèdent les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- 10 - X^1 est choisi comme étant un halogène et X^2 est choisi comme étant un halogénoalkyle ;
 - Y^1 est choisi comme étant un halogène ou un halogénoalkyle.

De manière encore préférée, le groupe halogénoalkyle est choisi comme étant le trifluorométhyle.

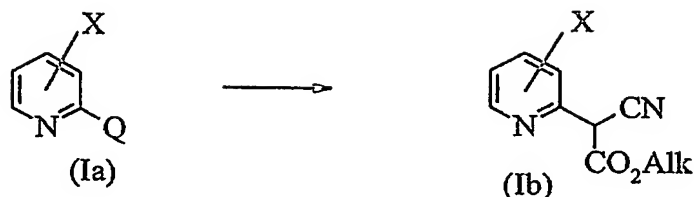
15

De manière tout à fait préférée, la présente invention a pour objet les composés suivants :

- le N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]éthyl}-2-trifluorométhylbenzamide;
 20 - le N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]éthyl}-2-iodobenzamide;
 - le N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]éthyl}-2-bromobenzamide.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du composé de formule générale (I). Ainsi, la présente invention fournit un procédé de
 25 préparation des composés décrits précédemment selon les étapes suivantes :

- une première étape consistant à faire réagir en présence d'une base en solvant polaire aprotique, un composé de formule générale (Ia) pour le substituer sélectivement en position 2 :
 * soit par un groupement de type cyanoacétate d'alkyle ($NC-CH_2-CO_2Alk$) pour
 30 conduire à un composé de formule générale (Ib) selon le schéma réactionnel suivant :

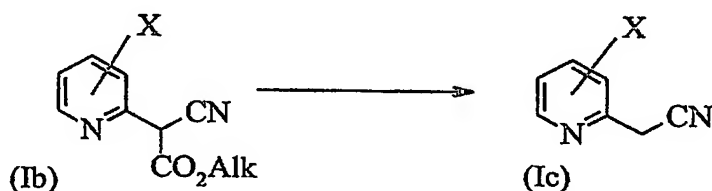


- où :
- X est tel que défini précédemment;
 - Alk représente un radical alkyle;
 - Q est un radical nucléofuge, préférentiellement choisi comme étant un halogène ou le trifluorométhanesulfonate;

5

le composé de formule générale (Ib) ainsi obtenu étant alors décarboalkoxylé en présence d'un halogénure alcalin tel que Li-Halogène, K-Halogène ou Na-halogène, au reflux d'un mélange eau-diméthylsulfoxyde, selon la réaction de Krapcho décrite dans A.P. *Synthesis*, 1982, 805, 893 pour conduire au composé de formule générale (Ic) selon le schéma réactionnel suivant :

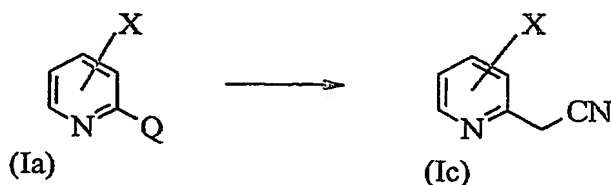
10



L'halogénure de sodium sera préférentiellement utilisé dans le cadre de la présente invention.

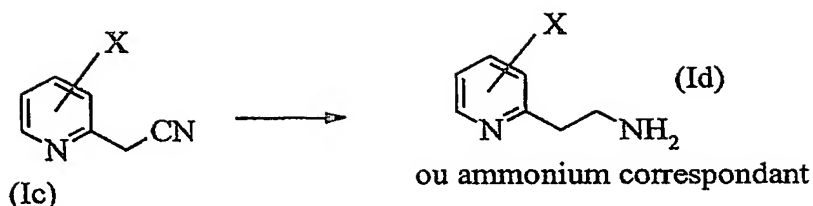
15

* soit par l'acétonitrile pour mener directement au composé de formule générale (Ic) selon le schéma réactionnel suivant :



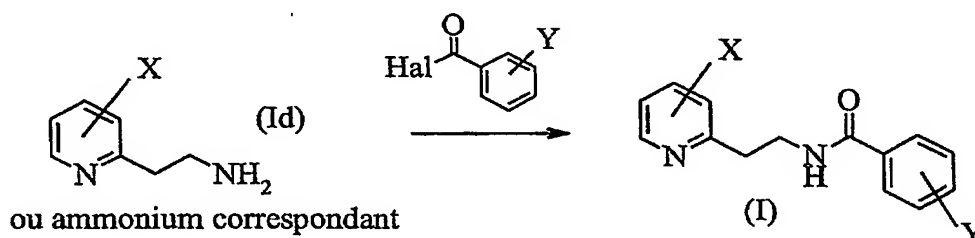
20

- une seconde étape consistant en la réduction du composé de formule générale (Ic) en pyridyl-éthanamine de formule générale (Id) (ou son sel d'ammonium correspondant selon que le milieu est acide ou non) sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique dans un solvant protique selon le schéma réactionnel suivant :



On préférera comme catalyseur métallique un catalyseur à base de nickel, de platine ou de palladium.

- 5 - une troisième étape consistant à convertir le composé de formule générale (Id) en composé de formule générale (I) par réaction avec un halogénure de benzoyle en présence d'une base selon le schéma réactionnel suivant :



Le chlorure de benzoyle sera préférentiellement utilisé dans le cadre de la présente invention.

- 10 A partir des composés de formule générale (I) obtenus grâce au procédé de préparation décrit ci-dessus, l'homme du métier saura préparer, grâce à des méthodes connues de lui, les dérivés N-oxydes de la 2-pyridine. Par exemple, le composé de formule générale (I) obtenu grâce au procédé selon la présente invention pourra être traité par un excès d'acide meta-chloroperbenzoïque (également appelé m-CPBA) en
- 15 présence d'un solvant, qui pourra être le chloroforme, à une température qui pourra aller de 60 à 80°C.

- La présente invention a également pour objet une composition fongicide comprenant un composé de formule générale (I). Ainsi, la présente invention fournit
- 20 une composition fongicide comprenant, comme matière active, un composé tel que défini précédemment, ainsi qu'un support acceptable en agrochimie.

- Par le terme "support", on désigne, dans le présent exposé, une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est
- 25 donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être

solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol, solvants organiques, huiles minérales et végétales et leurs dérivés). Des mélanges de tels supports peuvent être également utilisés.

5 D'une façon générale, la composition selon l'invention peut comprendre de 0,05 à 99% (en poids) de matière active.

La composition selon la présente invention peut également contenir, de manière optionnelle, un ou plusieurs agents tensio-actifs.

10 Par agent tensioactif, on entend, au sens de la présente invention, tout agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des
15 alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la
20 matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

La composition selon l'invention peut prendre la forme d'assez nombreux types de formulations parmi lesquelles on peut citer les solutions huileuses, les concentrés émulsionnables, les poudres mouillables, les formulations fluides et
25 notamment les suspensions aqueuses ou les émulsions aqueuses, les granulés, les poudres, les aérosols, les formulations fumigènes dont les formulations fumigènes auto combustibles ou les formulations fumigènes à réaction chimique, les formulations pour nébulisation notamment les formulations pour brumisation, les formulations à très bas volume, les pâtes, les émulsions, les suspensions concentrées,
30 de même que d'éventuels mélanges, associations ou combinaisons de ces différentes formes.

De plus, la composition selon la présente invention peut comprendre simultanément, en plus du composé de formule générale (I), une ou plusieurs autres matières actives, par exemple des composés connus pour leurs propriétés de
35 régulateur de croissance des plantes, pour leurs propriétés herbicides, fongicides,

insecticides ou acaricides. La composition selon la présente invention peut également être utilisé de manière alternée ou séquentielle avec l'autre matière active.

La préparation des compositions selon la présente invention s'effectuera selon des moyens conventionnels et connus de l'homme du métier.

5

Les compositions selon la présente invention peuvent être utilisées pour combattre à titre préventif ou curatif contre les maladies phytopathogènes des plantes. Ainsi, la présente invention a également pour objet une méthode de traitement à titre préventif ou curatif contre les maladies phytopathogènes des plantes
10 au moyen d'une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition décrite précédemment.

Par 'quantité efficace et non phytotoxique', on entend, au sens de la présente invention, une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur
15 les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme notable de phytotoxicité. Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et les composés compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminée par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme
20 du métier.

Au sens de la présente invention, on entend par méthode de traitement des plantes toute application d'une composition selon l'invention par des moyens connus de l'homme de métier sur le sol où poussent ou où sont susceptibles de pousser les plantes, ainsi que le traitement des plantes elles-mêmes.

25

La méthode de traitement des plantes selon l'invention peut être mise en œuvre pour le traitement du matériel de propagation, par exemple les graines, les tubercules et les rhizomes, ainsi que les semences, les semis ou les semis de repiquage, les plants ou les plants de repiquage.

30 Cette méthode peut également être mise en œuvre pour le traitement des racines.

Cette méthode peut aussi être mise en œuvre pour le traitement des parties aériennes des plantes, par exemple les troncs, les tiges, les feuilles, les fleurs et les fruits.

35 Parmi les végétaux pouvant être traités selon l'invention, on peut citer : le coton; le lin; la vigne; les cultures fruitières telles que *Rosaceae* (notamment les

fruits à pépin comme les pommes et les poires, les fruits à noyaux comme les abricots, les amandes et les pêches), *Ribesioideae*, *Juglandaceae*, *Betulaceae*, *Anacardiaceae*, *Fagaceae*, *Moraceae*, *Oleaceae*, *Actinidaceae*, *Lauraceae*, *Musaceae* (notamment les bananiers et les plantains), *Rubiaceae*, *Theaceae*,
 5 *Sterculiaceae*, *Rutaceae* (notamment les citrons, les oranges et les pamplemousses); les cultures légumières telles que *Solanaceae* (notamment les tomates), *Liliaceae*, *Asteraceae* (notamment les laitues), *Umbelliferae*, *Cruciferae*, *Chenopodiaceae*, *Cucurbitaceae*, *Papilionaceae* (notamment les pois), *Rosaceae* (notamment les fraises); les grandes cultures telles que *Graminae* (notamment le maïs, les céréales
 10 comme le blé, le riz, l'orge et le triticale), *Asteraceae* (notamment le tournesol), *Cruciferae* (notamment le colza), *Papilionaceae* (notamment le soja), *Solanaceae* (notamment la pomme de terre), *Chenopodiaceae* (notamment la betterave); les cultures horticoles et forestières; ainsi que les homologues génétiquement modifiés de ces cultures.

15 On peut citer comme exemples non limitatifs de végétaux et de maladies pouvant toucher ces végétaux et susceptibles d'être traités par la méthode selon la présente invention :

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*), les caries (*Tilletia caries*,
 20 *Tilletia controversa* ou *Tilletia indica*), la septoriose (*Septoria nodorum*) ; le charbon nu (*Ustilago tritici*) ;

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Tapesia yallundae*, *Tapesia acuiformis*), le piétin-échaudage (*Gaeumannomyces graminis*), la fusariose du pied (*F. culmorum*, *F. graminearum*), la fusariose des épis (*F. culmorum*, *F. graminearum*, *Microdochium nivale*), le rhizoctone (*Rhizoctonia cerealis*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma speciei tritici*), les rouilles (*Puccinia striiformis* et *Puccinia recondita*) et les septorioses (*Septoria tritici* et *Septoria nodorum*), l'helminthosporiose (*Drechslera tritici-repentis*) ;

30 - le blé et l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies bactériennes et virales, par exemple la jaunisse nanisante de l'orge ;

- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les helminthosporioses (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), le charbon nu (*Ustilago nuda*) et les fusarioses (*Microdochium nivale* et
 35 *Fusarium roseum*) ;

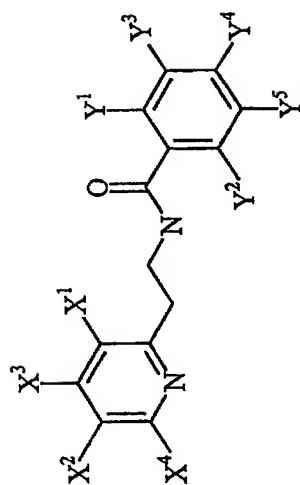
- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Tapesia yellundae*), les helminthosporioses (*Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma speciei hordei*), la rouille naine (*Puccinia hordei*) et la rhynchosporiose (5 *Rhynchosporium secalis*) ;
- la pomme de terre, en ce qui concerne la lutte contre les maladies du tubercule (notamment *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*), le mildiou (*Phytophthora infestans*) et certaines viroses (virus Y) ;
- la pomme de terre en ce qui concerne la lutte contre les maladies du feuillage 10 suivantes : l'alternariose (*Alternaria solani*), le mildiou (*Phytophthora infestans*) ;
- le coton, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des jeunes plantes issues des semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*), la pourriture noire des racines (*Thielaviopsis basicola*) ;
- 15 - les cultures protéagineuses, par exemple le pois, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : l'anthracnose (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), la fusariose (*Fusarium oxysporum*), la pourriture grise (*Botrytis cinerea*), le mildiou (*Peronospora pisi*) ;
- les cultures oléagineuses, par exemple le colza, en ce qui concerne la lutte contre les 20 maladies suivantes des semences : *Phoma lingam*, *Alternaria brassicae* et *Sclerotinia sclerotiorum* ;
- le maïs, en ce qui concerne la lutte contre les maladies des semences : (*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. et *Gibberella fujikuroi*) ;
- le lin, en ce qui concerne la lutte contre la maladie des semences : *Alternaria* 25 *linicola* ;
- les arbres forestiers, en ce qui concerne la lutte contre les fontes de semis (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*) ;
- le riz en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes : la pyriculariose (*Magnaporthe grisea*), le rhizoctone (*Rhizoctonia solani*) ;
- 30 - les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semis ou des jeunes plants issus de semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium* sp.) ;
- les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes : la pourriture grise (*Botrytis* sp.), les oïdiums (notamment *Erysiphe* 35 *cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Leveillula taurica*), les fusarioses (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*), les cladosporioses (*Cladosporium* sp.), les

alternarioses (*Alternaria sp.*), les anthracnoses (*Colletotrichum sp.*), les septorioses (*Septoria sp.*), le rhizoctone (*Rhizoctonia solani*), les mildious (par exemple *Bremia lactucae*, *Peronospora sp.*, *Pseudoperonospora sp.*, *Phytophthora sp.*) ;

- les arbres fruitiers en ce qui concerne les maladies des parties aériennes : la moniliose (*Monilia fructigenae*, *M. laxa*), la tavelure (*Venturia inaequalis*), l'oïdium (*Podosphaera leucotricha*) ;
- la vigne en ce qui concerne les maladies du feuillage : notamment la pourriture grise (*Botrytis cinerea*), l'oïdium (*Uncinula necator*), le black-rot (*Guignardia biwelli*), le mildiou (*Plasmopara viticola*) ;
- la betterave en ce qui concerne les maladies suivantes des parties aériennes : la cercosporiose (*Cercospora beticola*), l'oïdium (*Erysiphe beticola*), la ramulariose (*Ramularia beticola*).

Les exemples de composés qui suivent sont mentionnés dans le but d'illustrer l'invention mais ne doivent en aucun cas être considérés comme limitatifs de celle-ci. Dans les exemples suivants, M+1 représente le pic ionique moléculaire plus 1 u.m.a (unité de masse atomique) observé à la spectrométrie de masse.

Tableau A



Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-1	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	H	363
A-2	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	H	363
A-3	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	Cl	Cl	397
A-4	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H	347
A-5	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	F	H	365
A-6	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	Cl	H	397
A-7	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	H	H	359
A-8	Cl	CF ₃	H	H	OMe	OMe	H	H	H	389
A-9	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	H	H	343
A-10	Cl	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H	347
A-11	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Cl	H	H	363
A-12	Cl	CF ₃	H	H	H	H	OMe	H	H	359
A-13	Cl	CF ₃	H	H	H	H	OMe	OMe	H	389
A-14	Cl	CF ₃	H	H	H	H	OMe	H	OMe	389

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-15	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	347
A-16	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	OMe	H	359
A-17	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	OBu	H	401
A-18	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	C(CH ₃) ₃	H	397
A-19	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	Me	H	343
A-20	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	H	397
A-21	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	Bt	H	357
A-22	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	Pr	H	371
A-23	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	Bu	H	385
A-24	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	C ₃ H ₁₁	H	399
A-25	Cl	CF ₃	H	H	F	F	H	H	H	365
A-26	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Me	H	H	343
A-27	Cl	CF ₃	H	H	H	H	CH ₂ Cl	H	H	377
A-28	Cl	CF ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	H	397
A-29	Cl	CF ₃	H	H	NO ₂	H	H	H	H	374
A-30	Cl	CF ₃	H	H	H	H	NO ₂	H	H	374
A-31	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	NO ₂	H	374
A-32	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Cl	H	Cl	396
A-33	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	H	F	365
A-34	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	F	F	365
A-35	Cl	CF ₃	H	H	H	H	F	H	F	365

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-36	Cl	CF ₃	H	H	H	H	CN	H	H	354
A-37	Cl	CF ₃	H	H	Me	Me	H	Me	H	371
A-38	Cl	CF ₃	H	H	H	H	NO ₂	Me	H	388
A-39	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	CO ₂ Me	H	387
A-40	Cl	CF ₃	H	H	F	F	F	H	H	383
A-41	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	F	F	383
A-42	Cl	CF ₃	H	H	F	F	H	F	H	383
A-43	Cl	CF ₃	H	H	F	H	F	F	F	401
A-44	Cl	CF ₃	H	H	F	Cl	H	H	H	382
A-45	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	H	H	455
A-46	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	H	407
A-47	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	F	H	H	413
A-48	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	Cl	H	H	397
A-49	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	Cl	397
A-50	Cl	CF ₃	H	H	NHCH ₃	H	H	H	H	358
A-51	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	OMe	H	H	389
A-52	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	H	H	345
A-53	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	Me	H	H	359
A-54	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	Cl	H	379
A-55	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	OMe	H	375
A-56	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	Me	H	359

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-57	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	H	F	363
A-58	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	H	OMe	375
A-59	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	H	Me	359
A-60	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	Me	H	H	357
A-61	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	Me	H	357
A-62	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	H	Me	357
A-63	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	Cl	H	H	379
A-64	Cl	CF ₃	H	H	F	H	Cl	H	H	381
A-65	Cl	CF ₃	H	H	OH	F	H	H	H	363
A-66	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	Cl	H	H	377
A-67	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	F	H	H	361
A-68	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	H	F	H	363
A-69	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	H	Cl	381
A-70	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	OH	H	H	359
A-71	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	OMe	436
A-72	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃	465
A-73	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	F	H	415
A-74	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	465
A-75	Cl	CF ₃	H	H	F	CF ₃	Cl	H	H	449
A-76	Cl	CF ₃	H	H	PhCH ₂	H	H	H	H	419
A-77	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	NO ₂	H	H	388

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-78	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	NO ₂	H	NO ₂	433
A-79	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	H	NO ₂	388
A-80	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	Br	H	421
A-81	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	OMe	H	H	373
A-82	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	OMe	OMe	H	419
A-83	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	OMe	H	389
A-84	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	OMe	OMe	419
A-85	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	H	OMe	389
A-86	Cl	CF ₃	H	H	OEt	H	H	H	H	373
A-87	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	Cl	H	393
A-88	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	H	Cl	393
A-89	Cl	CF ₃	H	H	OCF ₃	H	H	H	H	413
A-90	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	H	F	377
A-91	Cl	CF ₃	H	H	OPr	H	H	H	H	387
A-92	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	H	t-Bu	415
A-93	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	Br	441
A-94	Cl	CF ₃	H	H	I	H	I	H	I	397
A-95	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	NO ₂	H	H	408
A-96	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	NO ₂	H	408
A-97	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	NO ₂	408
A-98	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	SO ₂ F	445

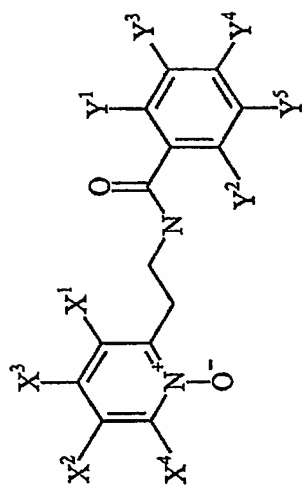
Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-99	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	SMe	409
A-100	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	Cl	441
A-101	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	NO ₂	H	Cl	442
A-102	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	Br	485
A-103	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	Cl	H	Cl	431
A-104	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	CF ₃	431
A-105	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	NO ₂	H	H	452
A-106	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	Cl	F	415
A-107	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	F	F	399
A-108	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	OMe	OMe	H	423
A-109	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	NO ₂	452
A-110	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	Cl	H	441
A-111	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	Cl	H	H	441
A-112	Cl	CF ₃	H	H	F	Br	H	H	H	425
A-113	Cl	CF ₃	H	H	Cl	F	F	H	H	399
A-114	Cl	CF ₃	H	H	Et	H	H	H	H	357
A-115	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	Me	CO ₂ Et	429
A-116	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	Me	H	Cl	391
A-117	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	F	H	361
A-118	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	Cl	F	H	395

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-119	Cl	CF ₃	H	H	O-CF ₂ - CHFCI	H	H	Cl	H	495
A-120	Cl	CF ₃	H	H	O-allyl	H	H	Cl	H	419
A-121	Cl	CF ₃	H	H	O-allyl	H	H	H	H	385
A-122	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	F	H	H	425
A-123	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	Me	F	Me	409
A-124	Cl	CF ₃	H	H	Cl	F	Me	H	H	395
A-125	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	F	Cl	H	415
A-126	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	CF ₃	H	431
A-127	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	H	Cl	H	409
A-128	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ Me	H	H	Cl	H	441
A-129	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	NO ₂	H	452
A-130	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	SO ₂ Me	H	441
A-131	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	CN	H	388
A-132	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	Cl	Cl	H	431
A-133	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ Me	H	H	Br	H	485
A-134	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	Me	421
A-135	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	SO ₂ NMe ₂	H	504
A-136	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	OH	SO ₂ Me	H	457
A-137	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	SO ₂ Me	H	485

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-138	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	SO ₂ Me	H	475
A-139	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ Me	H	H	CF ₃	H	475
A-140	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	H	F	H	393
A-141	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Br	Cl	H	441
A-142	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	SMe	H	389
A-143	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	H	CF ₃	H	443
A-144	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	Cl	Cl	H	443
A-145	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	SMe	H	409
A-146	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	Br	Cl	H	487
A-147	Cl	CF ₃	H	H	H	H	CF ₃	Cl	H	431
A-148	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	OMe	F	H	423
A-149	Cl	CF ₃	H	H	F	H	OMe	F	H	395
A-150	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	SMe	H	453
A-151	Cl	CF ₃	H	H	iPr	H	Br	H	H	449
A-152	Cl	CF ₃	H	H	Et	H	H	Br	H	435
A-153	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	H	Br	H	453
A-154	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	OMe	Br	H	515
A-155	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ Me	H	F	Cl	H	459
A-156	Cl	CF ₃	H	H	NO ₂	H	H	Me	Me	402
A-157	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	O-CH ₂ - CF ₂	Br	H	533

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-158	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Br	I	H	533
A-159	Cl	CF ₃	H	H	F	H	SO ₂ NMe ₂	F	H	472
A-160	Cl	CF ₃	H	H	H	H	NO ₂	Me	Me	402
A-161	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	SO ₂ Me	H	425
A-162	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	F	Cl	H	395
A-163	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	F	CF ₃	H	493
A-164	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	OCF ₃	491
A-165	Cl	CF ₃	H	H	F	H	SMe	F	H	411
A-166	Cl	CF ₃	H	H	CHCH ₂	H	H	F	H	373
A-167	Cl	CF ₃	H	H	SMe	H	H	H	H	375
A-168	Cl	CF ₃	H	H	F	H	SMe	Br	H	471
A-169	Cl	CF ₃	H	H	H	H	I	OH	I	597
A-170	Cl	CF ₃	H	H	CN	H	H	H	H	354
A-171	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	NO ₂	H	404
A-172	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	F	415
A-173	Cl	CF ₃	H	H	F	CF ₃	H	H	H	415
A-174	Cl	CF ₃	H	H	F	I	H	H	H	473
A-175	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	H	F	425
A-176	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	Cl	H	489
A-177	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	H	Me	469
A-178	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	Me	H	H	377

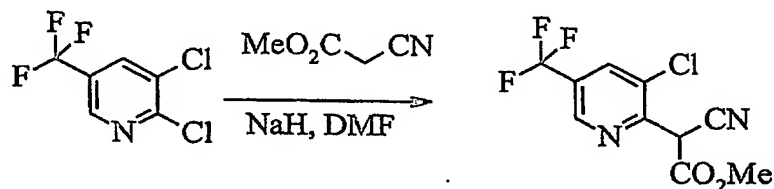
Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
A-179	Cl	CF ₃	H	H	I	H	Me	H	H	469
A-180	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	Me	H	H	421
A-181	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	OMe	OMe	423
A-182	Cl	CF ₃	H	H	F	Cl	Me	H	H	395
A-183	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	H	Br	533
A-184	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	Me	377
A-185	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	H	I	489
A-186	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	H	F	361
A-187	Cl	CF ₃	H	H	OCHF ₂	H	H	H	H	395
A-188	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	H	Cl	489
A-189	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	OMe	OMe	515
A-190	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	F	H	425
A-191	Cl	CF ₃	H	H	CHF ₂	H	H	H	H	422
A-192	Cl	CF ₃	H	H	S-CHF ₂	H	H	H	H	411
A-193	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	NH ₂	H	H	358

Tableau B

Composé n°	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴	Y ⁵	M+1
B-1	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	H	413
B-2	Cl	CF ₃	H	H	OMe	H	H	H	H	375
B-3	Cl	CF ₃	H	H	F	F	H	HI	HI	381
B-4	Cl	CF ₃	H	H	Me	H	H	H	H	359
B-5	Cl	CF ₃	H	H	F	Cl	H	H	H	398

Les exemples de préparation de composés qui suivent sont mentionnés dans le but d'illustrer l'invention mais ne doivent en aucun cas être considérés comme limitatifs de celle-ci.

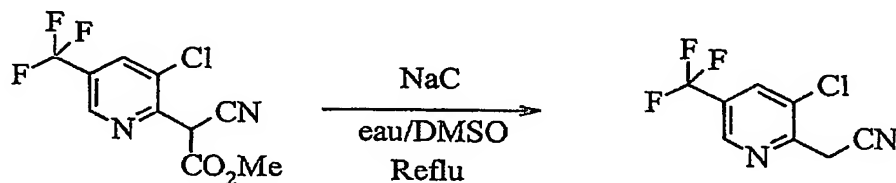
5 **Préparation du methyl [3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl](cyano)acetate:**



Procédure :

Sous argon, 116 g d'hydru de sodium, 60% en dispersion dans l'huile (2.91 mol, 1.8 éq.) sont suspendus dans 3L de DMF. La suspension est refroidie dans un bain d'eau glacée. 160 g (1.616 mol , 1.0 éq.) de méthyl cyanoacetate en solution dans 200 mL de DMF sont additionnés sous agitation au goutte à goutte. A la fin du dégagement gazeux, 350g (1.616 mol , 1.0 eq) of 2,3-dichloro-5-(trifluoromethyl)-pyridine sont additionnés sous agitation. Le mélange est agité toute une nuit à température ambiante. 50mL de méthanol sont ajoutés. Le milieu réactionnel est versé dans 5L d'eau. Le pH est ajusté à 3-4 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité jaune de methyl [3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl](cyano)acetate qui se forme est filtré et lavé à l'eau et au pentane.

20 **Préparation du [3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl] acetonitrile :**



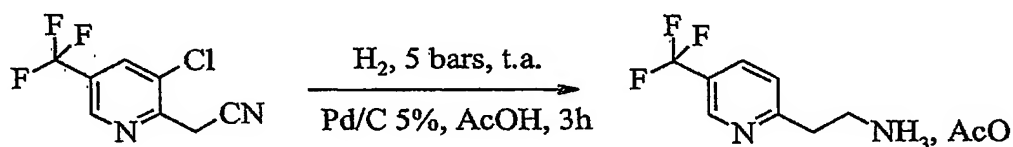
Procédure :

314g (1.13 mol, 1eq.) de methyl [3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl](cyano)acetate et 22g (0.38mol, 0.33 eq.) de chlorure de sodium sont dissous dans une solution de 44 mL d'eau et 1.1L de dimethyl sulfoxyde. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 160°C. A la fin du dégagement gazeux, le milieu est refroidi jusqu'à température ambiante. 1L d'eau et 0.5L de dichlorométhane sont additionnés. Après séparation, la phase aqueuse est extraite deux fois avec 0.5L de dichlorométhane. La phase organique est lavée deux fois avec 0.5L d'eau et séchée

sur sulfate de magnésium. Après concentration, le produit brut est dilué dans 100mL de dichlorométhane et élué avec un mélange acétate d'éthyle/heptane (20/80) sur un lit de silice. Le filtrat est concentré pour produire le [3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] acetonitrile.

5

Préparation du 2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] ethanamine acetate:

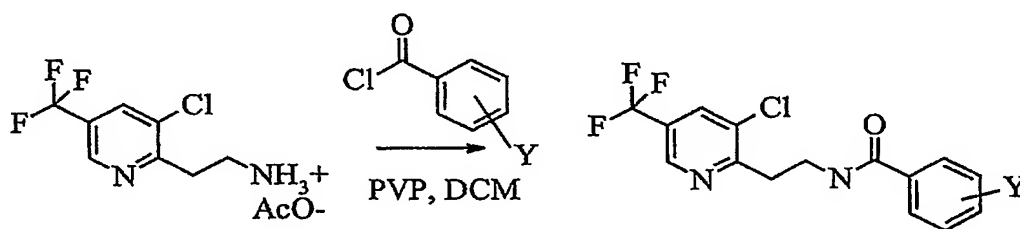


Procédure :

- 10 113g de [3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] acetonitrile (0.51mol , 1eq.) sont dilués dans 2.5L d'acide acétique. 30g de palladium (5% sur charbon) sont additionnés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante sous une pression d'hydrogène de 5 bars. L'avancement de la réaction est suivi par CCM, lorsque le [3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] acetonitrile est entièrement consommé, le
- 15 milieu est filtré sur un lit de célite, puis concentré à sec pour produire le 2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] ethanamine acetate.

Préparation du N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]ethyl} benzamides:

20



Procédure :

- 0.100g de 2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] ethanamine acetate (0.00037mol , 1.0 éq.) sont dilués dans 3mL de dichlorométhane. 0.500g de poly-4-vinyl-pyridine sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant une
- 25 demi-heure.
- 1.2 équivalents du chlorure d'acyle souhaité sont additionnés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit, filtré, et concentré à sec. Le

produit brut est ensuite purifié par HPLC phase inverse. L'amide correspondant est obtenu.

- 5 Les activités biologiques suivantes ont été testées afin d'établir une comparaison entre l'activité des composés de formule générale (I) selon la présente invention et un composé décrit dans la demande de brevet WO 01/11965 sur un certain nombre de maladies fongiques.

Test *in vivo* de l'activité sur *Alternaria brassicae* (alternariose des crucifères)

- 10 Une solution aqueuse de la matière active à tester est préparée à la concentration de 2g/l par broyage dans la solution 1 ou la solution 2 :

Solution 1

- eau
- Tween 80 dilué à 10% dans l'eau : 5µl/mg de matière active
- 15 - Argile à la quantité suffisante pour que matière active + argile égale 100mg;

Solution 2

Solution concentrée contenant des tensioactifs et adjuvants classiquement utilisés : 200µl/mg de matière active.

- 20 La solution aqueuse est diluée avec de l'eau pour obtenir la concentration souhaitée.

- Des radis de la variété Pernot sont semés dans un substrat 50/50 pozzolane et tourbe et maintenus à 18-22°C. Le traitement est effectué par pulvérisation de la suspension aqueuse. Les plantes témoin non traitées sont pulvérisées avec de l'eau.
- 25 24 heures après le traitement, les plantes sont inoculées par pulvérisation d'une solution de spores (40000 spores/ml) de *Alternaria brassicae* provenant d'une culture de 12 jours.

- Les plants de radis sont alors maintenus à 18-20°C en atmosphère humide. L'efficacité des produits est évaluée par rapport aux plantes témoin après sept à huit
- 30 jours d'incubation.

Test *in vivo* de l'activité sur *Botrytis cinerea* sur concombre

Une solution aqueuse de la matière active à tester est préparée à la concentration de 2g/l par broyage dans la solution 1 ou la solution 2 :

- 35 Solution 1

- eau

- Tween 80 dilué à 10% dans l'eau : 5µl/mg de matière active
- Argile à la quantité suffisante pour que matière active + argile égale 100mg.

Solution 2

5 Solution concentrée contenant des tensioactifs et adjuvants classiquement utilisés : 200µl/mg de matière active.

La solution aqueuse est diluée avec de l'eau pour obtenir la concentration souhaitée.

10 Des concombres de la variété Marketer sont semés dans un substrat 50/50 pozzolane et tourbe et maintenus à 18-22°C. Le traitement est effectué par pulvérisation de la suspension aqueuse. Les plantes témoin non traitées sont pulvérisées avec de l'eau.

15 24 heures après le traitement, les plantes sont inoculées par pulvérisation d'une solution de spores (150000spores/ml) de *Botrytis cinerea* provenant d'une culture de 15 jours.

Les plants de concombre sont alors maintenus à 11-15°C en atmosphère humide. L'efficacité des produits est évaluée par rapport aux plantes témoin après sept à huit jours d'incubation.

20

Test in vivo de l'activité sur *Pyrenophora teres* (Helminthosporiose de l'orge)

Une solution aqueuse de la matière active à tester est préparée à la concentration de 2g/l par broyage dans la solution 1 ou la solution 2 :

Solution 1

- 25
- eau
 - Tween 80 dilué à 10% dans l'eau : 5µl/mg de matière active
 - Argile à la quantité suffisante pour que matière active + argile égale 100mg.

Solution 2

30 Solution concentrée contenant des tensioactifs et adjuvants classiquement utilisés : 200µl/mg de matière active.

La solution aqueuse est diluée avec de l'eau pour obtenir la concentration souhaitée.

35 Des orges de la variété Express sont semés dans un substrat 50/50 pozzolane et tourbe et maintenus à 12°C. Le traitement est effectué au stade 1 feuille (10 cm)

par pulvérisation de la suspension aqueuse. Les plantes témoin non traitées sont pulvérisées avec de l'eau.

24 heures après le traitement, les plantes sont inoculées par pulvérisation d'une solution de spores (10000 spores/ml) de *Pyrenophora teres* provenant d'une culture de 10 jours.

Les plants de radis sont alors maintenus à 18°C en atmosphère humide. L'efficacité des produits est évaluée par rapport aux plantes témoin après huit à quinze jours d'incubation.

10 Test *in vivo* de l'activité sur *Septoria tritici* (septoriose du blé)

Une solution aqueuse de la matière active à tester est préparée à la concentration de 2g/l par broyage dans la solution 1 ou la solution 2 :

Solution 1

- eau
- 15 - Tween 80 dilué à 10% dans l'eau : 5µl/mg de matière active
- Argile à la quantité suffisante pour que matière active + argile égale 100mg.

Solution 2

Solution concentrée contenant des tensioactifs et adjuvants classiquement utilisés : 200µl/mg de matière active.

20

La solution aqueuse est diluée avec de l'eau pour obtenir la concentration souhaitée.

Des blé de la variété Scipion sont semés dans un substrat 50/50 pozzolane et tourbe et maintenus à 12°C. Le traitement est effectué au stade 1 feuille (10cm) par pulvérisation de la suspension aqueuse. Les plantes témoin non traitées sont pulvérisées avec de l'eau.

24 heures après le traitement, les plantes sont inoculées par pulvérisation d'une solution de spores (500000 spores/ml) de *Septoria tritici* d'une culture de 7 jours.

30 Les plantules de blé sont alors maintenues à 18-20°C en atmosphère humide pendant 72 heures puis à 90% d'humidité relative. L'efficacité des produits est évaluée par rapport aux plantes témoin 21 à 28 jours après la contamination.

35 L'efficacité des molécules est estimée à 500 g/ha, 250 g/ha ou 330 ppm par le pourcentage de contrôle par rapport à des plantes non traitées. Sous ces conditions, une bonne efficacité est définie par plus de 80% d'efficacité. Une efficacité moyenne

est définie par une efficacité comprise entre 50 et 80%. Une faible efficacité est définie par une efficacité comprise entre 10 et 50% et une efficacité nulle par moins de 10%.

- 5 A la concentration de 500 g/ha, les composés suivants ont montré une efficacité bonne à moyenne contre les pathogènes fongiques :
- Alternaria brassicae* : A-2, A-4, A-6, A-7, A-9, A-13, A-14, A-20, A-25.
Botrytis cinerea : A-2, A-7, A-9, A-20, A-25.
Pyrenophora teres : A-2, A-4, A-5, A-6, A-7, A-9, A-20, A-25, A-27.
- 10 *Septoria tritici* : A-2, A-4, A-5, A-6, A-7, A-16, A-18, A-20, A-21, A-22, A-23, A-24, A-25.

- A la concentration de 250g/ha, les composés suivants ont montré une efficacité bonne à moyenne contre les pathogènes fongiques :
- 15 *Alternaria brassicae* : A-20, A-28, A-29, A-41, A-45, A-46, A-73, A-173.
Botrytis cinerea : A-20, A-45, A-46, A-73.
Pyrenophora teres : A-20, A-45, A-46, A-73.

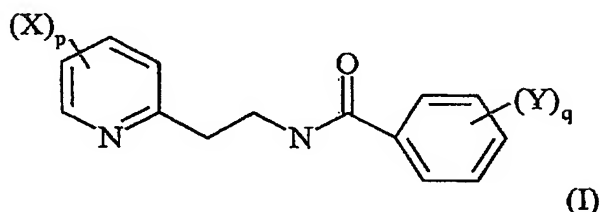
- A la concentration de 330 ppm, les composés suivants ont montré une
- 20 efficacité bonne à moyenne contre les pathogènes fongiques :
- Alternaria brassicae* : A-20, A-44, A-45, A-46, A-47, A-48, A-49, A-52, A-60, A-61, A-62, A-71, A-72, A-73, A-74, A-75, A-76, A-77, A-79, A-80, A-83, A-84, A-85, A-86, A-87, A-89, A-91, A-92, A-96, A-98, A-99, A-100, A-107, A-110, A-112, A-113, A-117, A-122, A-123, A-124, A-125, A-127, A-128, A-133, A-134, A-135,
- 25 A-136, A-137, A-138, A-139, A-140, A-141, A-142, A-143, A-144, A-146, A-147, A-148, A-150, A-151, A-152, A-156, A-157, A-158, A-159, A-162, A-165, A-166, A-167, A-168, A-169, A-170, A-171, A-173, A-174, A-175, A-176, A-177, A-178, A-179, A-180, A-181, A-182, A-183, A-184, A-185, A-186, A-187, A-188, A-189, B-1.
- 30 *Botrytis cinerea* : 20, A-45, A-46, A-73, A-170, A-172, A-173, A-174, A-175, A-187.
Pyrenophora teres : 44, A-45, A-46, A-61, A-73, A-83, A-87, A-89, A-96, A-117, A-125, A-133, A-134, A-140, A-167, A-173, A-174, A-187, B-1.

- 35 Dans ces conditions, le N-[[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]éthyl]benzamide couvert par la demande de brevet WO 01/11965 a montré une

efficacité faible sur *Septoria tritici* et *Pyrenophora teres* et nulle sur *Botrytis cinerea* et *Alternaria brassicae* à 500 g/ha.

REVENDICATIONS

1. Composé de formule générale (I) :



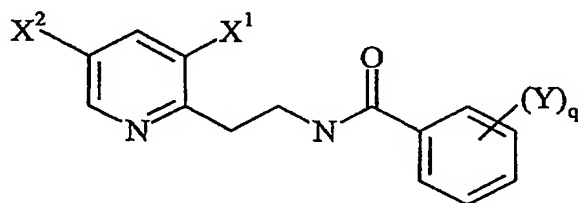
5

dans laquelle :

- p est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4;
- q est un entier égal à 1, 2, 3, 4 ou 5;
- chaque substituant X est choisi indépendamment des autres dans le groupe consistant en halogène, alkyle et halogénoalkyle, l'un au moins des substituants étant un halogénoalkyle;
- chaque substituant Y est choisi indépendamment des autres dans le groupe consistant en halogène, alkyle, alkenyl, alkynyl, halogénoalkyle, alkoxy, amino, phenoxy, alkylthio, dialkylamino, acyle, cyano, ester, hydroxy, aminoalkyle, benzyle, halogénoalkoxy, halogénosulfonyl, halogénothioalkyle, alkoxyalkenyl, alkylsulfonamide, nitro, alkylsulfonyl, phénylsulfonyl, et benzylsulfonyl;
- ainsi que les N-oxydes de la 2-pyridine;
- à l'exception du N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] éthyl}-2,6-dichlorobenzamide.

20

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que p est égal à 2.
3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les substituants X sont positionnés comme suit :

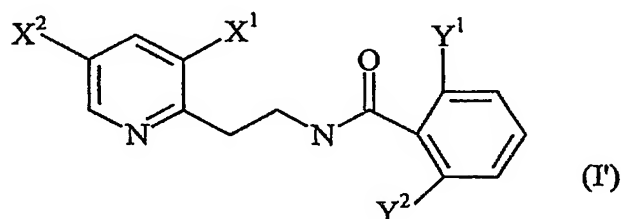


25

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que q est choisi égal à 1 ou 2, le(s) substituant(s) Y étant positionné(s) en position ortho du cycle benzénique.

5

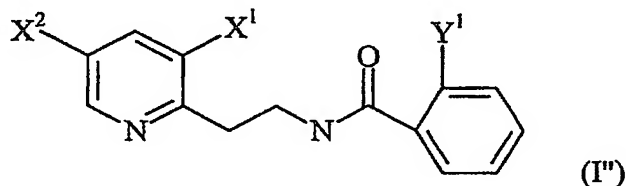
5. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (I') :



10

6. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que X¹ est un halogène et X² est un halogénoalkyle.

7. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (I'') :



15

8. Composé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il possède les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- X¹ est choisi comme étant un halogène et X² est choisi comme étant un halogénoalkyle ;
- Y¹ est choisi comme étant un halogène ou un halogénoalkyle.

20

9. Composé selon la revendication 8, caractérisée en ce que le groupe halogénoalkyle est le trifluorométhyle.

25

10. Composé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé de formule (I'') est :

- le N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]éthyl}-2-trifluorométhylbenzamide; ou
- le N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]éthyl}-2-iodobenzamide; ou
- le N-{2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] éthyl}-2-bromobenzamide.

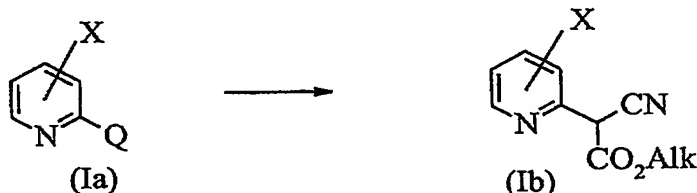
5

11. Procédé de préparation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- une première étape consistant à faire réagir en présence d'une base en solvant polaire aprotique, un composé de formule générale (Ia) pour le substituer sélectivement en position 2 :

10

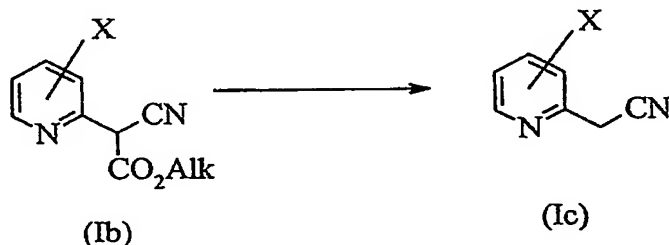
* soit par un groupement de type cyanoacétate d'alkyle (NC-CH₂-CO₂Alk) pour conduire à un composé de formule générale (Ib) selon le schéma réactionnel suivant :



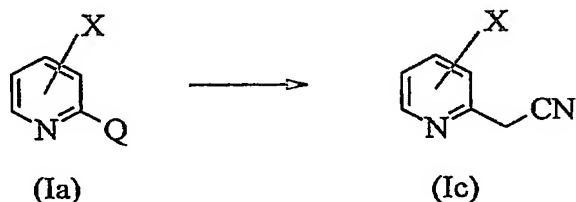
15 où : - X est tel que défini où Y est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9;

- Alk représente un radical alkyle;
- Q est un radical nucléofuge;

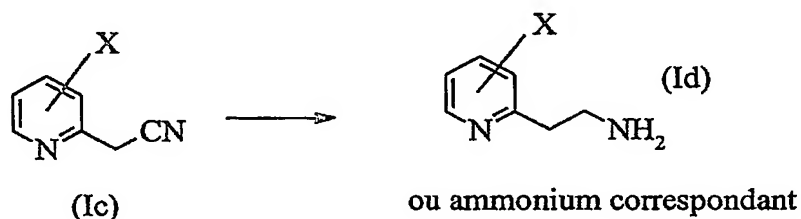
20 le composé de formule générale (Ib) ainsi obtenu étant alors décarboalkoxylé en présence d'un halogénure alcalin tel que Li-Halogène, K-Halogène ou Na-halogène, au reflux d'un mélange eau-diméthylsulfoxyde, selon la réaction de Krapcho décrite dans A.P. *Synthesis*, 1982, 805, 893 pour conduire au composé de formule générale (Ic) selon le schéma réactionnel suivant :



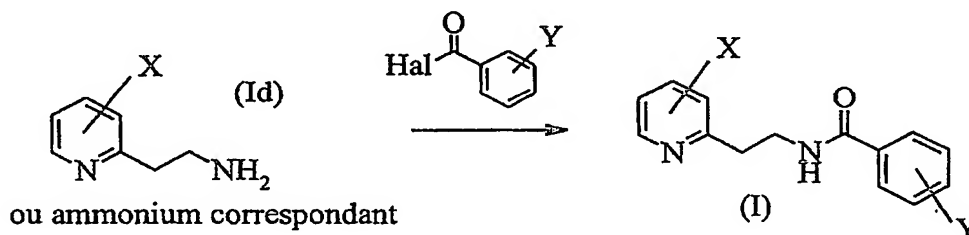
* soit par l'acétonitrile pour mener directement au composé de formule générale (Ic) selon le schéma réactionnel suivant :



- 5 - une seconde étape consistant en la réduction du composé de formule générale (Ic) en pyridyl-éthanamine de formule générale (Id) (ou son sel d'ammonium correspondant selon que le milieu est acide ou non) sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique dans un solvant protique selon le schéma réactionnel suivant :



- 10 - une troisième étape consistant à convertir le composé de formule générale (Id) en composé de formule générale (I) par réaction avec un halogénure de benzoyle en présence d'une base selon le schéma réactionnel suivant :



où Y est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le radical nucléofuge Q est un halogène ou le trifluorométhanesulfonate,
13. Composition fongicide comprenant comme matière active un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, ainsi qu'un support acceptable en agrochimie.

14. Composition selon la revendication 13 comprenant en plus un agent tensio-actif.
- 5 15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce qu'elle comprend de 0,05 à 99% (en poids) de matière active.
- 10 16. Méthode de traitement à titre préventif ou curatif contre les maladies phytopathogènes des plantes au moyen d'une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 4.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BCS 03-4006	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.25233	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nouveaux composés fongicides			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BAYER CROPS SCIENCE S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MANSFIELD	
Prénoms		DARREN JAMES	
Adresse	Rue	25 montée Bonafous	
	Code postal et ville	69004	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		COOKE	
Prénoms		TRACEY	
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	GB	AL2 3SN ST ALBANS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		THOMAS	
Prénoms		PETER STANLEY	
Adresse	Rue	94 Balsham Road, LINTON	
	Code postal et ville	GB	CB1 6LW CAMBRIDGE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 29 avril 2003 Stéphane AGASSE (employé)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 4.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BCS 03-4006	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305233	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nouveaux composés fongicides			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BAYER CROPS SCIENCE S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		COQUERON	
Prénoms		PIERRE-YVES	
Adresse	Rue	36 Rue de la Tête d'Or	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VORS	
Prénoms		JEAN-PIERRE ANDRÉ	
Adresse	Rue	16 Chemin de Montpellas	
	Code postal et ville	69009	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BRIGGS	
Prénoms		GEOFFREY GOWER	
Adresse	Rue	46 Granby Avenue, Harpenden	
	Code postal et ville	GB	AL5 5QR HERTS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 29 avril 2003 Stéphane AGASSE (employé)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 3. / 4..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BCS 03-4006	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305233	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nouveaux composés fongicides			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BAYER CROPSCIENCE S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LACHAISE	
Prénoms		HÉLÈNE	
Adresse	Rue	11 Chemin de Montpellas	
	Code postal et ville	69009	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RIECK	
Prénoms		HEIKO	
Adresse	Rue	9, rue Claude Monet	
	Code postal et ville	69110	Sainte Foy-lès-Lyon
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DESBORDES	
Prénoms		PHILIPPE	
Adresse	Rue	30 Rue Bancel	
	Code postal et ville	69007	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 29 avril 2003 Stéphane AGASSE (employé)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

reçue le 01/07/03



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04, Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 4. / 4. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BCS 03-4006	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305233	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nouveaux composés fongicides			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BAYER CROPS SCIENCE S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GROSJEAN-COURNOYER	
Prénoms		MARIE-CLAIRE	
Adresse	Rue	Le Trêve Collonge, Route d'Albigny	
	Code postal et ville	69250	CURIS AU MONT D'OR
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 29 avril 2003 Stéphane AGASSE (employé)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.